

(19) BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

# PATENTSCHRIFT



(12) Ausschließungspatent

(11) **DD 285 270 A7**

Erteilt gemäß § 18 Absatz 2  
Patentgesetz der DDR  
vom 27. 10. 1983  
in Übereinstimmung mit den entsprechenden  
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) G 01 N 23/20  
G 01 N 23/00  
B 01 J 21/08

## DEUTSCHES PATENTAMT

---

(21)	DD G 01 N / 315 155 4	(22)	28.04.88	(45)	12.12.90
------	-----------------------	------	----------	------	----------

---

(71) siehe (73)

(72) Roßner, Johannes, Dr. rer. nat. Dipl.-Phys., DD

(73) VEB Petrochemisches Kombinat Schwedt, Schwedt (Oder), 1330, DD

---

(54) **Verfahren zur Bestimmung des Ordnungsgrades von amorphen Kieselgelen**

---

(55) Ordnungsgrad amorpher Festkörper; Röntgenfeinstrukturanalyse; Katalysatoren; Kieselgele; Festkörperstruktur; radiale Dichteverteilungsfunktion -- RDF

(57) Die Erfindung bezieht sich auf die quantitative Bestimmung des Ordnungsgrades röntgenamorpher SiO<sub>x</sub>-Verbindungen, vor allem der häufig als Katalysatormatrix eingesetzten Kieselgele. Gemäß der Erfindung wird das Kieselgel mit der Methode der radialen Dichteverteilungsfunktion röntgenografisch charakterisiert, wobei insbesondere der vierte und der fünfte Peak der radialen Dichteverteilungsfunktion bei 0,4 und 0,5 nm erfindungsgemäß ausgewertet werden. Aus diesen beiden Peaks läßt sich der Ordnungsgrad der amorphen Kieselgele quantitativ bestimmen und damit eine direkte Steuergröße für die Herstellung, Regenerierung und den Einsatz der SiO<sub>x</sub>-Gele ableiten.

ISSN 0433-6461

3 Seiten

## Patentanspruch:

Verfahren zur Bestimmung des Ordnungsgrades von amorphen Kieselgelen, die insbesondere als Katalysatormatrix verwendet werden, dadurch gekennzeichnet, daß ein amorphes SiOx-Gel enthaltender Katalysator einer röntgendiffraktometrischen Bestimmung im Bereich des vierten und des fünften Maximums der radialen Dichteverteilungsfunktion unterzogen wird, die Bestimmung im Bereich von 0,4 nm und 0,5 nm zur Ermittlung der Peakintensitäten vorgenommen wird und das Intensitätsverhältnis dieser beiden Peaks im Bereich von 0,2–4 als quantitative Aussage für den Ordnungsgrad des SiOx-Geles verwendet wird.

## Anwendungsgebiet der Erfindung

Angewandt wird dieses Verfahren vorrangig zur Charakterisierung technischer Katalysatoren, im besonderen bei der röntgendiffraktometrischen Untersuchung SiOx-haltiger Katalysatorträger. Es können jedoch damit auch beliebige SiOx-haltige Stoffgemische bezüglich des Ordnungsgrades der SiOx-Komponente charakterisiert werden.

## Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Zur approximativen Bestimmung des kristallinen Anteils wird u. a. versucht, die physikalischen Eigenschaften der völlig kristallinen und andererseits der völlig amorphen Substanz zu bestimmen. Mittels der entsprechenden Eigenschaften des partiell kristallinen Materials läßt sich dann der Gehalt an kristalliner Substanz abschätzen. Neben den Röntgenmethoden werden hier u. a. die IR-Spektroskopie, Dichtemessungen, Absorptionsuntersuchungen sowie thermische Verfahren zur Bestimmung der Kristallinität eingesetzt.

Eine analoge und vor allem quantitative Beurteilung des amorphen Zustandes ist mit den bisher bekannten Methoden nicht möglich.

Es wird jeweils nur der Anteil an kristalliner Substanz angegeben, eine weitere Differenzierung innerhalb der kristallinen bzw. amorphen Substanzen erfolgt nicht. Die Angabe eines Ordnungsgrades, als Parameter für eine gewisse Regelmäßigkeit der Anordnung innerhalb eines begrenzten zwischenmolekularen Abstandes in der amorphen Phase und damit eine genauere Charakterisierung der amorphen Strukturbereiche ist mit den zur Zeit bekannten Methoden weder qualitativ noch quantitativ möglich. Damit ist es auch nicht möglich, die Herstellung dieser Gele gezielt zu überwachen sowie auch Veränderungen in ihrer Struktur während des großtechnischen Einsatzes festzustellen, z. B. bei einer Katalysatorregeneration.

## Ziel der Erfindung

Die Erfindung hat das Ziel, ein Verfahren zur Bestimmung des Ordnungsgrades von amorphen Kieselgelen zu entwickeln. Das Verfahren kann eingesetzt werden, sowohl zur Optimierung und Kontrolle der Anlagenfahrweise als auch der Regenerierungsbedingungen von großtechnischen chemischen Anlagen, in welchen SiOx-Gele als Katalysatormatrix eingesetzt sind. Weiterhin ist das Verfahren vor allem zur Überwachung der Herstellung der Kieselgele und zur gezielten Beeinflussung der Parameter der Kieselgele im Produktionsprozeß anwendbar.

## Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Aufgabe der Erfindung besteht in der Verfahrensentwicklung einer quantitativen Erfassung des Ordnungsgrades innerhalb des amorphen Bereiches von SiOx-Gele mit der Methode der radialen Dichteverteilungsfunktion auf röntgenografischem Wege. Es soll damit insbesondere eine Beurteilung von Alterungs- bzw. Sintervorgängen von technischen Katalysatoren, die Kieselgele als Katalysatorträger enthalten, gleichzeitig aber auch eine bessere Charakterisierung des gesamten Katalysators erreicht werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren bei der Ermittlung der mittleren Atomabstände aus den Röntgenstrukturen röntgenamorpher Kieselgele erlaubt es, innerhalb des röntgenamorphen Zustandes verschiedene quantitativ erfaßbare Ordnungszustände zu unterscheiden.

Diese unterschiedlichen Ordnungszustände sind gekennzeichnet durch eine unterschiedliche gegenseitige Anordnung der SiOx-Tetraeder in der zweiten Koordinationssphäre und darüber hinaus. Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren lassen sich auch verunreinigte SiOx-Gele erfassen sowie auch mit Aktivkomponenten beladene SiOx-haltige Katalysatorträger.

Zur Bestimmung des Ordnungsgrades wird der Katalysator gemörsert und mittels eines Röntgenpulver-Diffraktometers die radiale Dichteverteilungsfunktion ermittelt.

Dabei werden insbesondere die Intensitäten des vierten und fünften Maximums bei 0,4 und bei 0,5 nm und deren Verhältnis gemessen. Das sich daraus ergebende Intensitätsverhältnis im Bereich von 0,2–4 gilt als quantitative Aussage für den Ordnungsgrad des SiOx-Geles.

Der mit dem vorgeschlagenen Verfahren bestimmte Ordnungsgrad läßt sich als Steuergröße bei der Herstellung und bei der Regenerierung der SiOx-Gele zur Steuerung der Prozessschritte bzw. der Prozessparameter einsetzen. Weiterhin kann aus der

Änderung des Ordnungsgrades die Belastung bzw. die Widerstandsfestigkeit des Katalysators unter den gegebenen Prozeßbedingungen abgeschätzt werden. Die Regenerierfähigkeit und der Grad der Sinterung der SiO<sub>x</sub>-haltigen Katalysatorträger lassen sich ebenfalls aus dem Ordnungsgrad ableiten. Dieser Ordnungsgrad ist auch für die Verteilung der Aktivkomponente auf der Katalysatormatrix von Bedeutung und damit für die katalytische Wirksamkeit des Katalysators insgesamt.

#### Ausführungsbeispiel

Die Erfindung soll an einem Beispiel erläutert werden, ohne daß sie dadurch eingeschränkt wird. Es soll die Abnahme des Ordnungsgrades der Trägermatrix eines Crackkatalysators mit zunehmender Belastung bestimmt werden. Die erhaltenen Intensitäten sowie das Intensitätsverhältnis in Abhängigkeit von der Belastung (Temperatur, Zeit) des Katalysators sind in der Tabelle angegeben.

Intensität des Peaks bei 0,4 nm	Intensität des Peaks bei 0,5 nm	Intensitäts- verhältnis	Belastung
4,5	9	2	0
6	6	1	50
8	4	0,5	100

Aus der Veränderung der Intensitäten der Peaks auf der Dichteverteilungsfunktion (bei 0,4 nm und 0,5 nm) läßt sich ableiten, daß der Ordnungsgrad innerhalb der SiO<sub>x</sub>-haltigen Katalysatormatrix des Crackkatalysators mit zunehmender Verweilzeit in der Crackanlage abnimmt, d. h., die bereits röntgenamorphe Katalysatormatrix wird weiter amorphisiert, die Regelmäßigkeit der gegenseitigen Anordnung nimmt weiter ab, die Matrix wird irreversibel geschädigt. Der Grad dieser Schädigung kann quantitativ mit dem vorgeschlagenen Verfahren erfaßt werden, d. h., es können Rückschlüsse auf eine optimale Fahrweise der großtechnischen Anlage gezogen werden.